

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092940 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08F 293/00, B01J 20/26, 20/28,
C08F 8/48, C08L 53/02, C09D 153/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005169

(22) 国際出願日: 2005 年3 月22 日 (22.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-094497 2004 年3 月29 日 (29.03.2004) JP
特願2004-101960 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JP
特願 2004-328875
2004 年11 月12 日 (12.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北原 静夫 (KI-
TAHARA, Shizuo) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区
丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo
(JP).

(74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.);
〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号
オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLOCK COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ブロック共重合体およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a novel block copolymer which enables to significantly improve adhesion between a molded body composed of a nonpolar polymer such as polypropylene or polyethylene, and a coating composition or a molded body composed of a polar polymer. Also disclosed is a method for producing such a block copolymer. Specifically disclosed is a block copolymer composed of at least one aromatic vinyl polymer block having an weight average molecular weight of 1,000-500,000, and at least one block of a cyclization product of a conjugated diene polymer. Also disclosed are an oxygen absorbent and modifying agent for polymer molding materials respectively containing such a block copolymer as an active constituent.

(57) 要約: ポリプロピレン、ポリエチレンなどの非極性の重合体からなる成形体と、塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性を著しく向上できる、新規なブロック共重合体およびその製造方法を提供する。少なくともひとつの、重量平均分子量が1,000~500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体環化物ブロックと、からなるブロック共重合体。前記のブロック共重合体を有効成分とする酸素吸収剤およびポリマー成形材料用改質剤。



WO 2005/092940 A1

明 細 書

ブロック共重合体およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ブロック共重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの非極性の重合体からなる成形体と、塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性を著しく向上できる、新規なブロック共重合体およびその製造方法に関するものである。またさらに、本発明は、酸素による食品、飲料、医薬品等の品質劣化を防ぐために使用される酸素吸収剤に関し、より詳しくは、酸素吸収性を高める触媒として遷移金属塩を添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ酸素を吸収した後でも機械的強度が高く保持される酸素吸収剤にも関するものである。

背景技術

- [0002] ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンからなる成形体は、美粧性および耐久性などを向上させるために、その表面を塗料で塗装して使用されることが多い。しかしながら、ポリオレフィンは極性が低く、そのままでは塗料との密着性に劣るため、塗膜が剥離しやすいという問題がある。
- [0003] ポリイソプレンなどの共役ジエン重合体の環化物を含有する塗料がポリオレフィンによく密着することは知られており(特許文献1)、さらに密着性を改良するために、シス-1, 4結合量70%以上の低分子量の共役ジエン重合体に無水マレイン酸を付加させた後、環化反応を行って得られる変性共役ジエン重合体環化物を用いることが提案されている(特許文献2)。
- [0004] しかしながら、上記のような共役ジエン重合体環化物を使用することで、ポリオレフィン成形体への密着性をある程度改良した塗料が得られるものの、その改良度合いは不十分であった。
- [0005] 一方、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンからなるフィルムは、比較的安価であるので、種々の用途で汎用されているが、特に食品包装フィルムの分野においては、耐油脂性やガス透過性を改善する目的で、ポリアミドやエチレン-ビニルア

ルコール共重合体などの極性を有する重合体を積層した多層フィルムとして使用される場合が多い。しかしながら、非極性の重合体と極性を有する重合体とは接着し難いので、通常、中間層に該重合体同士の接着性を向上させる接着剤層を設けることが行われている。

[0006] 例えば、特許文献3には、塩素含量が35重量%以下の塩素化ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体および／またはスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、並びにテルペン系樹脂および／または脂環族炭化水素樹脂からなる接着剤組成物を用いることが提案されている。

また、特許文献4には、メタロセン重合触媒を用いて得られたポリエチレンの酸付加物と、エチレン-酢酸ビニル共重合体および／またはエチレン-アルキルアクリレートと、からなる接着剤組成物が提案されている。

[0007] しかしながら、上述したような接着剤組成物を用いても、非極性の重合体と極性を有する重合体との接着強度が不十分であったり、それぞれの重合体の組み合わせによっては、十分な接着強度を呈さなかったりする場合があった。

[0008] また、食品、飲料、医薬品等は、酸素により品質の劣化が起こるため、それらを酸素不在下又は酸素が極めて少ない条件下で、貯蔵することが要求される。

そのため、食品、飲料、医薬品等を貯蔵する容器又は包装内に窒素を充填することも行なわれているが、例えば、製造時にコストアップになる問題、一旦開封すると外部から空気が流入し、それ以後の品質劣化を防止することができなくなる問題がある。従って、容器又は包装内に残存する酸素を吸収させて、系内から酸素を除去する検討が種々行なわれている。

[0009] 従来、容器又は包装内の酸素を除去する方法としては、鉄粉を主成分とする酸素吸収剤を内包した別個の小袋を配置する方法が広く利用されている。しかしながら、この方法は、低コストで酸素吸収速度も速いものの、異物検知のために金属探知機を使用する場合や、包装したまま電子レンジをかけたりする場合に不都合が生じる。

[0010] そこで、樹脂製の容器又は包装材料において、容器又は包装材料自体に酸素吸収性を持たせる検討が行なわれている。

例えば、ポリ(α -ピネン)、ポリ(β -ピネン)、ポリ(ジペンテン)等のポリテルペン、

及び、酸素吸収触媒として作用するネオデカン酸コバルト、オレイン酸コバルト等の遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献7)。

また、ポリイソブレン、1, 2-ポリブタジエン等の共役ジエン重合体及び遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献8)。

更に、エチレンとシクロペンテンとの共重合体及び遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献9)。

しかしながら、これら従来の酸素吸収剤は、酸素吸収反応が進むにつれ重合体が劣化して機械的強度が著しく低下したり、遷移金属塩が溶出する虞があったりするため、用途によっては適用が困難な場合があった。

[0011] 特許文献1:特開昭51-12827号公報

特許文献2:特開昭57-145103号公報

特許文献3:特公平6-94207号公報

特許文献4:特表2002-501108号公報

特許文献5:特開2003-192725号公報

特許文献6:特開2003-231211号公報

特許文献7:特表2001-507045号公報

特許文献8:特開2003-71992号公報

特許文献9:特表2003-504042号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの非極性の重合体からなる成形体と、塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性を著しく向上できる、新規なブロック共重合体およびその製造方法と、酸素による、食品、飲料、医薬品等の品質劣化を防ぐために使用される酸素吸収剤に関し、より詳しくは、酸素吸収性を高める触媒として遷移金属塩を添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ酸素を吸収した後でも機械的強度が高く保持される酸素吸収剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、既に、環化率が30〜95%の共役ジエン重合体環化物に、エチレン

性不飽和ジカルボン酸無水物を付加反応させて得られた変性環化重合体からなり、該ジカルボン酸無水物の付加量が0.1〜10重量%であり、かつ付加された酸無水物基の割合が60重量%以上である変性環化重合体であることを特徴とするバインダー樹脂を提案している(特許文献5)。

[0014] また、本発明者は、既に、環化率が30〜95%の共役ジエン重合体環化物にエチレン性不飽和カルボン酸を付加反応させて得られた変性環化重合体からなり、該カルボン酸の付加量が0.1〜20重量%である変性環化重合体を主成分とする接着剤層を介して、非極性の重合体からなる成形体と極性を有する重合体からなる成形体とが接着されてなる複合成形体を提案している(特許文献6)。

[0015] 本発明者は、非極性の重合体からなる成形体と、塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性をさらに改善すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、本発明者は、少なくともひとつの、特定範囲の重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体環化物ブロックと、からなるブロック共重合体が新規のものであり、このブロック共重合体を用いることにより、本発明の目的を達成できることを見出した。

[0016] またさらに本発明者らは、芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体を、環化反応して得られた、芳香族ビニル重合体ブロックと共役ジエン重合体環化物ブロックとからなるブロック共重合体を有効成分として含有する酸素吸収剤が、遷移金属塩を触媒として添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ酸素を吸収した後でも機械的強度が高く保持されることを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。

[0017] かくして、本発明によれば、以下の発明(1)〜(21)が提供される。

(1) 少なくともひとつの、重量平均分子量が1,000〜500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体環化物ブロックと、からなるブロック共重合体。

(2) ただひとつの芳香族ビニル重合体ブロックとただひとつの共役ジエン重合体環化物ブロックとからなる前記のブロック共重合体。

(3) 共役ジエン重合体環化物ブロックの環化率が10%以上である前記のブロック共重合体。

- (4) 重量平均分子量が10,000～1,000,000である前記のブロック共重合体。
- (5) 芳香族ビニル単量体単位含量が1～90重量%である前記のブロック共重合体。
- 。
- (6) 極性基を有する前記のブロック共重合体。
- (7) 極性基の含有量が0.1～200ミリモル/100gである前記のブロック共重合体。

[0018] (8) 芳香族ビニル単量体および共役ジエン単量体を、有機活性金属触媒を用いて重合して、少なくともひとつの、重量平均分子量が1,000～500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体ブロックとからなる芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を形成する工程と、

前記ブロック重合体を、環化触媒を用いて、該ブロック重合体中の共役ジエン重合体ブロックを環化させて、共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する工程と、
からなるブロック共重合体の製造方法。

(9) 共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する工程の後に、該共役ジエン重合体環化物ブロックに、極性基含有化合物を付加反応させて、該化合物に由来する極性基を導入する工程を設ける前記の製造方法。

(10) 共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する工程の前に、芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体中の共役ジエン重合体ブロックに、極性基含有化合物を付加反応させて、該化合物に由来する極性基を導入する工程を設ける前記の製造方法。

[0019] (11) 前記のブロック共重合体を有効成分とする酸素吸収剤。

(12) 共役ジエン重合体環化物ブロックの不飽和結合減少率が10%以上である前記の酸素吸収剤。

(13) 更に熱可塑性樹脂を含有してなる前記の酸素吸収剤。

(14) 熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリビニルアルコール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である前記の酸素吸収剤。

(15) 500ppm以下の酸化防止剤を含有する前記の酸素吸収剤。

(16) フィルム、シート又は粉体の形態を有する前記の酸素吸収剤。

- [0020] (17) 前記のブロック共重合体を有効成分とするポリマー成形材料用改質剤。
- (18) ポリマー成形材料に前記のポリマー成形材料用改質剤を配合してなるポリマー組成物。
- (19) 前記のブロック共重合体を含有してなるコーティング剤。
- (20) 前記のブロック共重合体を含有する粉末粒子。
- (21) さらに着色剤を含有する前記の粉末粒子。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの非極性の重合体からなる成形体と、塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性を著しく向上できる、新規なブロック共重合体およびその製造方法が提供される。また本発明によれば、酸素吸収性を高める触媒として遷移金属塩を添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ酸素を吸収した後も機械的強度が高く保持される酸素吸収剤も提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0022] 以下、本発明を詳細に説明する。

(ブロック共重合体)

本発明のブロック共重合体は、少なくともひとつの、重量平均分子量が1,000〜500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体環化物ブロックと、からなる。

- [0023] 芳香族ビニル重合体ブロックは、芳香族ビニル単量体を重合して得られる重合体のブロックセグメントである。

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メトキシメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。なかでも、スチレンおよび α -メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましく使用できる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

- [0024] 芳香族ビニル重合体ブロックは、芳香族ビニル単量体単位のみからなるものが特に

好ましいが、本発明の効果を本質的に阻害しない範囲であれば、芳香族ビニル単量体単位以外の他の単量体単位を含んでいてもよい。このような他の単量体単位としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン単量体に由来する単量体単位が挙げられる。芳香族ビニル重合体ブロック中の芳香族ビニル単量体単位以外の他の単量体単位の含有量は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

- [0025] 芳香族ビニル重合体ブロックの重量平均分子量は、1, 000〜500, 000、好ましくは3, 000〜300, 000、より好ましくは5, 000〜100, 000、特に好ましくは8, 000〜50, 000である。この重量平均分子量が低いと、非極性の重合体からなる成形体と塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性に劣り、逆に高いと、ブロック共重合体の製造時やその使用時に取り扱い難くなったり、非極性の重合体からなる成形体と塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性に劣ったりする。また、上記重量平均分子量が低すぎると、ブロック共重合体を酸素吸収剤に用いた際、酸素吸収剤の初期の機械的強度が低下する傾向にあり、また、酸素吸収後の機械的強度の低下が大きくなる傾向にある。逆に、重量平均分子量が高すぎると、共役ジエン重合体環化物ブロックの割合が相対的に低下して、酸素吸収量が低下する傾向にある。

なお、本発明においては、重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーを用いて測定される、標準ポリスチレン換算の値である。

- [0026] 共役ジエン重合体環化物ブロックは、そのブロックセグメント中に、少なくとも2つの共役ジエン単量体単位に由来する、少なくとも1つの6員環構造を含有するものである。

共役ジエン重合体環化物ブロックは、通常、環化触媒を用いて、芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体中の共役ジエン重合体ブロック部分を環化させることにより、形成される。

共役ジエン重合体ブロックを形成するのに用いる共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエ

ン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエンなどが挙げられる。なかでも、本発明の効果が発現し易い点で、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、イソプレンがより好ましく使用できる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0027] 共役ジエン重合体ブロックは、共役ジエン単量体単位のみからなるものが特に好ましいが、本発明の効果を本質的に阻害しない範囲であれば、共役ジエン単量体単位以外の他の単量体単位を含んでいてもよい。このような他の単量体単位としては、例えば、 α -メチルスチレン、スチレンなどの芳香族ビニル単量体に由来する単量体単位が挙げられる。共役ジエン重合体ブロック中の共役ジエン単量体単位以外の他の単量体単位の含有量は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。この含有量が多すぎると、ブロック共重合体の環化率を好ましい範囲に調節するのが困難になる傾向がある。

[0028] 共役ジエン重合体環化物ブロックの環化率は、特に限定されないが、通常、10%以上、好ましくは40〜95%、より好ましくは60〜90%、特に好ましくは70〜85%である。環化率が低すぎると、非極性の重合体からなる成形体と塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性に劣る傾向があり、逆に、環化率が高い共役ジエン重合体環化物ブロックを有するブロック共重合体を製造することは困難になると共に、ゲル化が進行しやすく、ブロック共重合体溶液の塗布工程で不具合を生じる場合がある。

[0029] なお、環化率は以下のように求めることができる。

(1) $^1\text{H-NMR}$ 分析により、原料として用いた芳香族ビニル-共役ジエンブロック重合体の共役ジエン重合体ブロック部分の二重結合由来のプロトンのピーク面積(A)を求める。

(2) $^1\text{H-NMR}$ 分析により、環化反応後のブロック共重合体の共役ジエン重合体環化物ブロック部分の二重結合由来のプロトンのピーク面積(B)を求める。

(3) 以下の計算式により環化率を求める。

[0030] [数1]

$$\text{環化率(\%)} = \frac{(A) - (B)}{(A)} \times 100$$

[0031] また、ブロック共重合体を酸素吸収剤に用いる場合には、共役ジエン重合体環化物ブロックの不飽和結合減少率は、通常、10%以上、好ましくは40〜75%、より好ましくは45〜65%である。不飽和結合減少率が小さすぎると、酸素吸収量が低下する傾向があり、逆に、不飽和結合減少率が大きい共役ジエン重合体環化物ブロックを有するブロック共重合体を製造することが困難になると共に、ゲル化が進行しやすく、その使用時において不具合が生じる場合がある。

共役ジエン重合体環化物ブロックの不飽和結合減少率は、環化反応の際の酸触媒量、反応温度及び反応時間等を適宜選択して調節することができる。

[0032] ここで、不飽和結合減少率は、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、不飽和結合が環化反応によって減少した程度を表す指標であり、以下のようにして求められる数値であり、下記(i)及び(ii)の文献に記載された方法を参考にして、プロトンNMR測定により求める。

(i) M. a. Golub and J. Heller. Can. J. Chem, 41, 937(1963).

(ii) Y. Tanaka and H. Sato, J. Polym. Sci: Poly. Chem. Ed. , 17, 30 27(1979).

即ち、プロトンNMR分析により、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、全プロトンのピーク面積に対する二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積の比率を、環化反応前後について、それぞれ求め、その減少率を計算する。

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SB)は、

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SA)は、

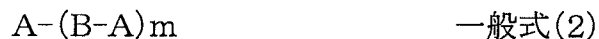
$$SA=SAU/SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率(\%)} = 100 \times (SB-SA) / SB$$

[0033] 共役ジエン重合体環化物ブロックの重量平均分子量は、好ましく5,000～500,000、より好ましくは10,000～400,000、特に好ましくは20,000～300,000である。この重量平均分子量が低すぎると、非極性の重合体からなる成形体と塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性に劣る傾向があり、逆に高いと、ブロック共重合体の製造時やその使用時に取り扱い難くなる傾向がある。またこの重量平均分子量が低すぎると、共役ジエン重合体環化物ブロックの割合が相対的に低下して、酸素吸収量が低下する傾向にあり、逆に高いと、ブロック共重合体の製造時やその使用時に取り扱い難くなる傾向がある。

[0034] 本発明のブロック共重合体の結合様式は、特に限定されないが、芳香族ビニル重合体ブロックをA、共役ジエン重合体環化物ブロックをBとすると、例えば、以下の一般的な一般式(1)～(5)で示すことができる。



(なお、上記一般式において、n、m、p、qおよびrは1以上の整数であり、XおよびYは、少なくとも2つのカップリング部位を有するカップリング剤の残基である。)

[0035] なかでも、ただひとつの芳香族ビニル重合体ブロックとただひとつの共役ジエン重合体環化物ブロックとからなるブロック共重合体が、その製造の容易さ、効果の発現性の点で好ましい。

[0036] 本発明のブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは10,000～1,000,000、より好ましくは50,000～500,000、特に好ましくは70,000～350,000である。この重量平均分子量が低すぎると、非極性の重合体からなる成形体と塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性に劣る傾向があり、逆に高いと、ブロッ

ク共重合体の製造時やその使用時に取り扱い難くなる傾向がある。またこの重量平均分子量が低すぎると、酸素吸収剤の初期の機械的強度が低下する傾向にあり、また、酸素吸収後の機械的強度の低下が大きくなる傾向にある。逆に、重量平均分子量が高すぎると、ブロック共重合体の製造時やその使用時に取り扱い難くなる傾向がある。

ブロック共重合体の重量平均分子量は、出発物質として用いる芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の重量平均分子量を適宜選択して調節することができる。

[0037] 本発明のブロック共重合体の芳香族ビニル単量体単位含量は、特に限定されないが、通常、1〜90重量%、好ましくは5〜50重量%、より好ましくは10〜30重量%である。この含量が少なすぎても、多すぎても、本発明の効果を発現し難くなる傾向がある。またこの含量が少なすぎると、酸素吸収剤の初期の機械的強度が低下する傾向にあり、また、酸素吸収後の機械的強度の低下が大きくなる傾向にある。逆に、芳香族ビニル単量体単位含量が多すぎると、共役ジエン重合体環化物ブロックの割合が相対的に低下して、酸素吸収量が低下する傾向にある。

[0038] ブロック共重合体中の共役ジエン重合体環化物ブロックのガラス転移温度(T_g)は、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択できるが、通常、−50〜200℃、好ましくは0〜100℃である。共役ジエン重合体環化物ブロックのT_gが、これらの範囲を外れる場合は取り扱い性に問題が生じる場合がある。

共役ジエン重合体環化物ブロックのT_gは、原料として用いる共役ジエン重合体の組成や不飽和結合減少率を適宜選択して調節することができる。

[0039] 本発明のブロック共重合体のゲル量は、特に限定されないが、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しないものであることが特に好ましい。ゲル量が多いと、ブロック共重合体溶液の塗布工程に問題が生じる場合がある。

[0040] 本発明のブロック共重合体は、極性基を有するものであることが好ましい。極性基を有していると、非極性の重合体からなる成形体と塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性をより向上することができる。また、極性基を有していると、酸素吸収性および加工性により優れる酸素吸収剤が得られる。

極性基としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子、ハロゲン原子などの炭素原子および水素原子以外の原子を、その基の中に有する基が挙げられる。極性基としては、例えば、酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、チオール基、エステル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基およびハロゲン原子などが挙げられる。

極性基としては、密着性の改良効果に優れる点で、酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、エステル基、エポキシ基およびアミノ基が好ましく、酸無水物基、カルボキシ基および水酸基がより好ましく、酸無水物基およびカルボキシ基が特に好ましい。

[0041] 極性基の含有量は、ブロック共重合体100g当たり、好ましくは1〜200ミリモル、より好ましくは1〜100ミリモル、特に好ましくは5〜50ミリモルの範囲である。極性基の含有量が上記範囲にあると、非極性の重合体からなる成形体と塗料や極性を有する重合体からなる成形体との密着性をより向上することができる。また、極性基の含有量が上記範囲にあると、酸素吸収性と機械的強度の保持率とのバランスがより優れた酸素吸収剤が得られる。

[0042] また、ブロック共重合体を酸素吸収剤に用いる場合には、ブロック共重合体は、酸化防止剤を含有することが好ましい。

ブロック共重合体中の酸化防止剤の含有量は、好ましくは500ppm以下、より好ましくは400ppm、特に好ましくは300ppm以下である。この含有量が多すぎると、このブロック共重合体を用いて得られる酸素吸収剤の酸素吸収性を低下させる傾向にある。酸化防止剤含有量の下限は、好ましくは10ppm、より好ましくは20ppmである。

[0043] 使用し得る酸化防止剤としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものであれば特に制限されない。その具体例としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤等を挙げることができる。

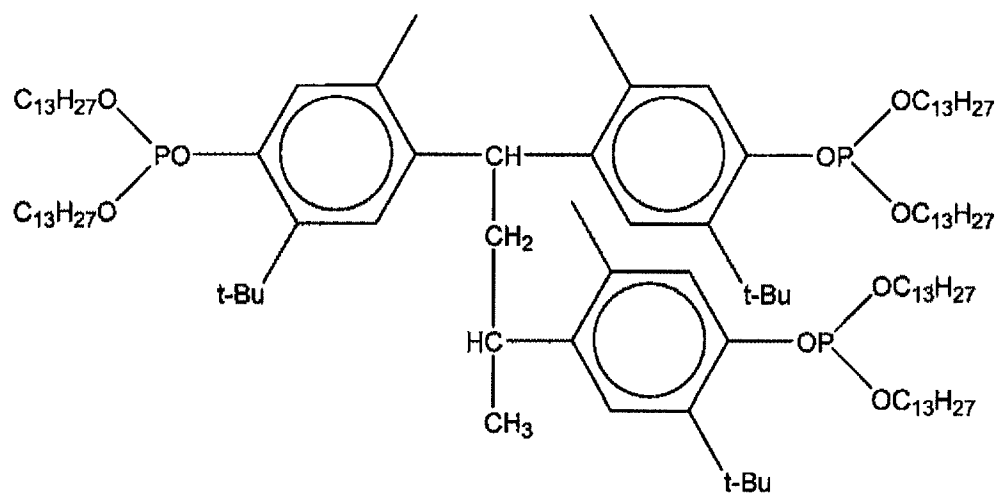
フェノール系酸化防止剤の具体例としては、ビタミンE、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、2, 5'-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、2, 6'-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、オ

クタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 6-ジ-(tert-ブチル)-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、1, 3, 5-トリス(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビスオクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール等を挙げることができる。

- [0044] また、ホスファイト系酸化防止剤の具体例としては、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリスデシルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、ジラウリルハイドロジェンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイト、テトラフェニルジプロピレンジリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、及び下記式(1)～(4)で表されるホスファイト化合物等が挙げられる。

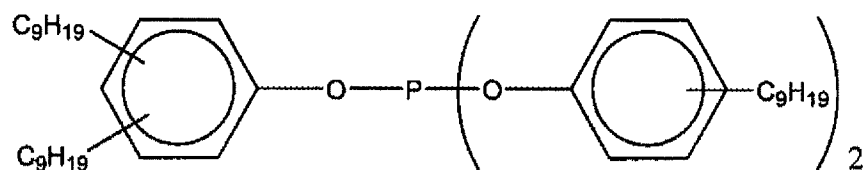
これらの酸化防止剤は、単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0045] [化1]



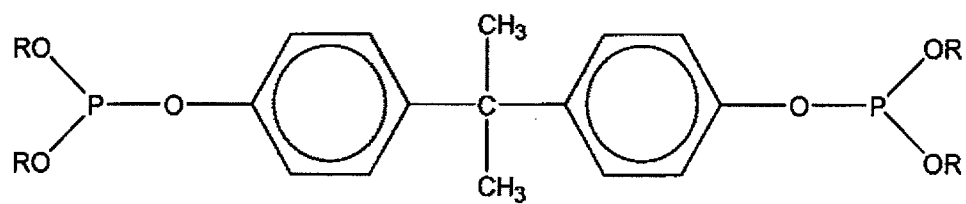
(1)

[0046] [化2]



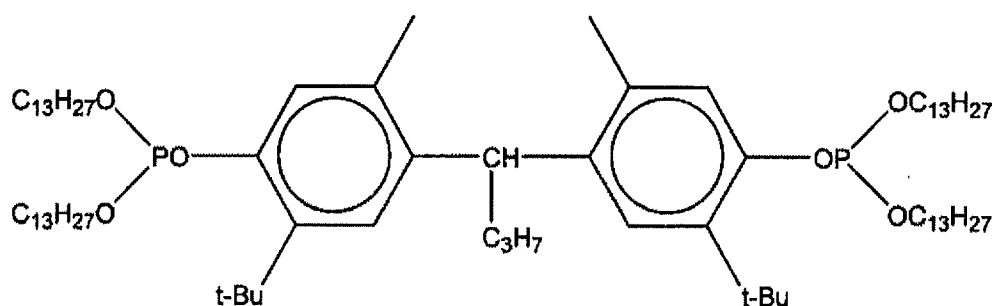
(2)

[0047] [化3]

R: C₁₂~C₁₅ アルキル

(3)

[0048] [化4]



(4)

[0049] (ブロック共重合体の製造方法)

本発明のブロック共重合体の製造方法は、芳香族ビニル単量体および共役ジエン単量体を、有機活性金属触媒を用いて重合して、少なくともひとつの、重量平均分子量が1,000～500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体ブロックとからなる芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を形成する工程(1)と、

前記ブロック重合体を、環化触媒を用いて、該ブロック重合体中の共役ジエン重合体ブロックを環化させて、共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する工程(2)と、からなる。

[0050] (工程(1))

工程(1)では、芳香族ビニル単量体および共役ジエン単量体を、有機活性金属触媒を用いて重合して、少なくともひとつの、重量平均分子量が1,000～500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体ブロックとからなる芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を形成する。

上記の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体中の芳香族ビニル重合体ブロックは、次の工程(2)を経た後においても保持される。

[0051] 芳香族ビニル単量体および共役ジエン単量体としては、前記したものを用いることができる。各単量体の使用割合は、所望のブロック共重合体に合わせて調整すればよい。

[0052] 有機活性金属触媒としては、前記の単量体をリビング的に重合できる触媒であれ

ば特に限定されない。有機活性金属触媒としては、例えば、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物などが挙げられる。なかでも、有機アルカリ金属化合物が好ましく使用できる。

[0053] 有機アルカリ金属化合物としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリリチオベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましく使用できる。

[0054] 有機アルカリ金属化合物は、前記の有機アルカリ金属化合物に2級アミンを反応させて得られる有機アルカリ金属アミド化合物として使用することもできる。

[0055] 2級アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルアミルアミン、アミルヘキシルアミン、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルヘキシルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、メチルシクロペンチルアミン、エチルシクロペンチルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂肪族2級アミン；ジフェニルアミン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、ジベンジルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、*N*-エチルフェネチルアミンなどの芳香族2級アミン；アジリジン、アセチジン、ピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ドデカメチレンイミン、コニイン、モルホリン、オキサジン、ピロリン、ピロール、アゼピンなどの環状イミンが挙げられる。これらの2級アミンは、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

2級アミンの使用量は、有機アルカリ金属化合物中の金属に対して、通常、0. 5〜2当量、好ましくは0. 8〜1. 5当量、より好ましくは1〜1. 2当量である。

[0056] 有機アルカリ土類金属化合物としては、例えば、特開昭51-115590号公報、特開昭52-9090号公報、特開昭52-17591号公報、特開昭52-30543号公報、特開昭

52-48910号公報、特開昭52-98077号公報、特開昭56-112916号公報、特開昭57-100146号公報等報に開示されているバリウム、ストロンチウム、カルシウム等の金属を有する化合物が例示される。具体例としては、例えば、n-ブチルマグネシウムブロミド、n-ヘキシルマグネシウムブロミド、エトキシカルシウム、t-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、t-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、エチルバリウムなどが挙げられる。

[0057] 上記の有機活性金属触媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。その使用量は、上記触媒の種類に応じて、芳香族ビニル重合体ブロックの重量平均分子量が所望の範囲になるように適宜選択すればよいが、単量体100g当り、通常、0.01〜100ミリモル、好ましくは0.05〜20ミリモル、より好ましくは0.1〜10ミリモルの範囲である。

[0058] 芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を形成するには、従来公知の方法を採用することができ、通常、芳香族ビニル単量体および共役ジエン単量体を、逐次的に反応系に添加して、重合すればよい。

まず、芳香族ビニル単量体を重合して、芳香族ビニル重合体ブロックを形成し、次いで、共役ジエン単量体を重合して、共役ジエン重合体ブロックを形成してもよいし、その逆の順番で逐次重合を行ってもよい。

また、芳香族ビニル単量体の一部を重合して、芳香族ビニル重合体ブロックを形成し、次いで、共役ジエン単量体を重合して、共役ジエン重合体ブロックを形成し、さらに、残部の芳香族ビニル単量体を重合して、芳香族ビニル重合体ブロックを形成してもよい。

[0059] 上記触媒を用いた重合は、通常、重合溶媒中で行われる。重合溶媒としては、重合を阻害しないものであれば特に限定されない。

重合溶媒としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、iso-オクタンなどの脂肪族飽和炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環式飽和炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；等が挙げられる。これらの中でも、n-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン

などが好ましい。また、必要に応じて、1-ブテン、シス-2-ブテン、2-ヘキセンなどの重合性が極めて低い不飽和炭化水素を併用することもできる。これらの重合溶媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

重合溶媒の使用量は、特に限定されないが、重合に使用する単量体の濃度が、通常、1〜50重量%、好ましくは10〜40重量%の範囲となる量である。

- [0060] 重合反応に際し、共役ジエン単量体単位の結合構造を調整するために、極性化合物を用いることができる。極性化合物としては、有機活性金属触媒を用いた通常のアニオン重合で使用されるものであれば、特に限定されない。

極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジンなどの3級アミン；カリウム- α -アミルオキシド、カリウム- α -ブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン誘導体；などが挙げられる。これらの中でも、3級アミンおよびエーテル化合物が好ましく、3級アミンがより好ましく、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましく使用できる。これらの極性化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

極性化合物を使用する場合、その使用量は、有機活性金属触媒1モルに対して、通常、200モル以下、好ましくは0.1〜100モル、より好ましくは0.5〜50モル、特に好ましくは0.8〜20モルである。

- [0061] 重合反応は、通常、-78〜150℃の範囲で、回分式または連続式などの重合様式で行われる。

重合時間は、特に限定されないが、重合に用いた単量体がほぼ定量的に反応するまで重合反応を行なうことが好ましい。

- [0062] 上記のように得られた芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の重合末端が活性を保持している状態においては、少なくとも2つの、該末端と反応しうるカップリング部位を有するカップリング剤を添加して、カップリング体を形成することができる。

カップリング剤としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、2官能性カップリング剤、3官能性カップリング剤、4官能性カップリング剤、5官能性以上

のカップリング剤などが挙げられる。

- [0063] 2官能性カップリング剤としては、例えば、ジクロロシラン、モノメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシランなどの2官能性ハロゲン化シラン;ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどの2官能性アルコキシシラン;ジクロロエタン、ジブロモエタン、メチレンクロライド、ジブロモメタンなどの2官能性ハロゲン化アルカン;ジクロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジクロロスズなどの2官能性ハロゲン化スズ;ジブロモベンゼン、安息香酸、CO、2-クロロプロペンなどが挙げられる。
- [0064] 3官能性カップリング剤としては、例えば、トリクロロエタン、トリクロロプロパンなどの3官能性ハロゲン化アルカン;メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシランなどの3官能性ハロゲン化シラン;メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどの3官能性アルコキシシラン;などが挙げられる。
- [0065] 4官能性カップリング剤としては、例えば、四塩化炭素、四臭化炭素、テトラクロロエタンなどの4官能性ハロゲン化アルカン;テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどの4官能性ハロゲン化シラン;テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの4官能性アルコキシシラン;テトラクロロスズ、テトラブロモスズなどの4官能性ハロゲン化スズ;などが挙げられる。
- [0066] 5官能性以上のカップリング剤としては、例えば、1, 1, 1, 2, 2-ペンタクロロエタン, パークロロエタン、ペンタクロロベンゼン、パークロロベンゼン、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテルなどが挙げられる。
- [0067] カップリング剤の使用量は、各カップリング体の組成比が、所望の範囲になるよう適宜選択する。
- [0068] 前記の活性重合体とカップリング剤との反応(以下、「カップリング反応」ともいう。)の際の反応温度は、通常、室温〜120℃、好ましくは40〜100℃であり、反応時間は、通常、1分間〜数時間、好ましくは10分間〜2時間である。この範囲であれば、反応が十分進行し、かつ、副反応によるゲル化などの不具合も発生しにくい。
- [0069] その後、必要に応じて、重合停止剤を添加して、重合反応を停止する。
重合停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノ

ール、*t*-ブタノールなどのアルコール類;フェノール、メチルフェノール、2, 6-*tert*-ブチル-ヒドロキシトルエンなどのフェノール類;水が挙げられる。なかでも、アルコール類や水が好ましく、水がより好ましく使用できる。その使用量は、重合に使用した有機活性金属触媒中の金属に対して、通常、1〜100当量、好ましくは1〜50当量、より好ましくは1〜10当量の範囲である。

重合停止剤として水を使用する時は、その重合溶液中への分散を助長する目的で、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩等のアニオン界面活性剤やノニオン界面活性剤を添加することができる。

[0070] (工程(2))

工程(2)では、工程(1)で得られた芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を、環化触媒を用いて、該ブロック共重合体中の共役ジエン重合体ブロックを環化させて、共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する。

[0071] 環化触媒としては、ポリイソプレンやポリブタジエンなどの共役ジエン重合体の環化触媒として従来公知のものが使用できる。

環化触媒としては、例えば、硫酸;モノフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、炭素数2〜18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸およびこれらの無水物またはアルキルエステルなどの有機スルホン酸化合物;三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物;が挙げられる。これらの環化触媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの環化触媒の中でも、有機スルホン酸化合物が好ましく、*p*-トルエンスルホン酸やキシレンスルホン酸がより好ましく使用できる。

[0072] 環化触媒の使用量は、環化触媒の種類や要求される環化率に応じて適宜選択されるが、前記の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体100重量部に対して、通常、0.05〜10重量部、好ましくは0.1〜5重量部、より好ましくは0.3〜2重量部である。

[0073] 環化反応は、前記の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体と環化触媒とを接触させれば進行するが、通常、不活性溶媒中で行なわれる。不活性溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。

不活性溶媒としては、重合溶媒として前記したものが使用できる。なかでも、沸点が70℃以上のものが好ましく使用できる。

これらの不活性溶媒を芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の重合反応に用いた場合は、その溶媒をそのまま環化反応の溶媒として用いることもでき、この場合は、重合反応が終了した重合反応液に酸触媒を添加して、環化反応を行うことができる。

不活性溶媒の使用量は、特に限定されないが、ブロック共重合体の濃度が好ましくは5〜60重量%、より好ましくは20〜40重量%となる量である。

[0074] 環化反応における反応温度は、通常、50〜150℃、好ましくは75〜100℃であり、反応時間は、通常、0.5〜10時間、好ましくは2〜5時間である。

環化反応は、加圧、減圧又は大気圧いずれの圧力下でも行なうことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、中でも乾燥気流下、特に乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分に起因する副反応を抑えることができる。

[0075] 以上のようにして、前記の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体中の共役ジエン重合体ブロックを環化させて、共役ジエン重合体環化物ブロックを形成して、芳香族ビニル重合体ブロックと共役ジエン重合体環化物ブロックとからなる本発明のブロック共重合体を得られる。

得られたブロック共重合体は、通常、常法により、環化触媒を不活性化した後、環化触媒残渣を除去し、不活性溶媒を除去して、固形物として取得する。

[0076] 極性基を含有する本発明のブロック共重合体を得るには、前記工程(2)の後に、工程(2)で得られたブロック共重合体中の共役ジエン重合体環化物ブロックに、極性基含有化合物を付加反応させて、該化合物に由来する極性基を導入する工程(3)を設ける。

[0077] 極性基含有化合物は、工程(2)で得られたブロック重合体に極性基を導入することができる化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、酸無水物基、カルボ

キシル基、水酸基、チオール基、エステル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、ハロゲンなどの極性基を有するエチレン性不飽和化合物が好ましく挙げられる。

[0078] 酸無水物基またはカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和化合物が挙げられ、なかでも、無水マレイン酸が反応性および経済性の点で好ましく使用できる。

[0079] 水酸基を含有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの不飽和酸のヒドロキシアルキルエステル類; N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミドなどのヒドロキシル基を有する不飽和酸アミド類; ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレートなどの不飽和酸のポリアルキレングリコールモノエステル類; グリセロールモノ(メタ)アクリレートなどの不飽和酸の多価アルコールモノエステル類; などが挙げられ、これらの中でも、不飽和酸のヒドロキシアルキルエステル類が好ましく、特にアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

[0080] その他の極性基を含有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。

[0081] 共役ジエン重合体環化物ブロックに、極性基含有化合物を付加反応させて、該化合物に由来する極性基を導入する方法は特に限定されないが、エチレン性不飽和化合物を付加反応させる場合には、一般にエン付加反応またはグラフト重合反応と呼ばれる公知の反応に従えばよい。

この付加反応は、芳香族ビニル重合体ブロックおよび共役ジエン重合体環化物ブロックを有するブロック共重合体と極性基含有化合物とを、必要に応じて、ラジカル発

生剤の存在下に、接触反応させることによって行われる。

ラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドのようなパーオキシド類；アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル類；などが挙げられる。

[0082] 付加反応は、固相状態で行なっても、溶液状態で行なってもよいが、反応制御がし易い点で、溶液状態で行なうことが好ましい。使用される反応溶媒としては、例えば、前述したような環化反応における不活性溶媒と同様のものが挙げられる。

[0083] 極性基含有化合物の使用量は、反応条件によっても変化するが、導入された極性基の含有量が、前記した好ましい範囲になるよう適宜選択される。

[0084] 極性基を導入する反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、とくに乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分由来の副反応を抑えることができる。

また反応温度や反応時間は常法に従えばよく、反応温度は、通常、30〜250℃、好ましくは60〜200℃であり、反応時間は、通常、0.5〜5時間、好ましくは1〜3時間である。

[0085] 反応後、所望により、反応溶媒や未反応の極性基含有化合物を除去して、極性基を含有する本発明のブロック共重合体が得られる。

[0086] 極性基を含有する本発明のブロック共重合体は、共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する前記工程(2)の前に、前記工程(1)で得られた芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体中の共役ジエン重合体ブロックに、極性基含有化合物を付加反応させて、該化合物に由来する極性基を導入する工程(4)を設けることによっても製造できる。この工程(4)は、前記工程(3)に準じて行うことができる。

[0087] 本発明のブロック共重合体には、必要に応じて、顔料、染料などの着色剤；酸化防止剤、充填剤、軟化剤、ワックスなどの配合剤を添加することができる。配合剤は一般に使用されているものであればよい。

[0088] 酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4

-メチル-t-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどのフェノール系酸化防止剤;フェニル- α -ナフチルアミン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系酸化防止剤;トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどのリン系酸化防止剤などが挙げられる。

- [0089] 充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、シリカ、カーボンブラック、タルク、クレー、二酸化チタン、酸化亜鉛、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。
- [0090] 配合剤の使用量は、配合の目的、配合剤の種類によって適宜選択することができる。
- [0091] ブロック共重合体の形状は、用途に応じて適宜選択できるが、通常はペレットまたは粉末状である。粉末状とするには、固形状のブロック共重合体を、冷却しながら、バンタムミル、ジェットミル、ディスクミル、ボールミル、コロイドミルなどの粉砕機を用いて粉砕すればよい。
- [0092] 粉末粒子の平均粒子径は、通常、 $1\ \mu\text{m}$ 〜 $200\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 〜 $100\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 〜 $50\ \mu\text{m}$ である。この平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって測定される、粒子径に対する個数基準積分曲線における、50%個数基準積算値に対応する粒子径である。
- [0093] 上記粉末粒子中のブロック共重合体の含有量は、通常、5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上、特に好ましくは30重量%以上である。
- [0094] 粉末粒子の形状としては、特に限定されず、例えば、球状や不定形状が挙げられる。
- [0095] 本発明のブロック共重合体を含有する粉末粒子は、例えば、ポリオレフィン樹脂や金属に対する優れた密着性を生かして、粉体塗料として用いることができる。粉体塗料とする場合には、着色剤を配合し、必要に応じて酸化防止剤、充填剤、軟化剤、ワックスなどが常法に従って適宜配合される。

- [0096] 顔料を着色剤として用いる場合、イエロー着色にはベンジジン系、アゾ系、イソインドリン系顔料が、マゼンタ着色にはアゾレーキ系、ローダミンレーキ系、キナクリドン系、ナフトール系、ジケトピロロピロール系顔料が、シアン着色にはフタロシアニン系顔料、インダンスレン系顔料が好ましく用いられる。黒色着色には、カーボンブラックが通常使用される。カーボンブラックとしては、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック等が挙げられる。
- [0097] 染料を着色剤として用いる場合、イエロー着色にはアゾ系、ニトロ系、キノリン系、キノフタロン系、メチン系染料が、マゼンタ着色にはアントラキノン系、アゾ系、キサントゲン系染料が、シアン着色にはアントラキノン系、フタロシアニン系、インドアニリン系染料が好ましく用いられる。
- [0098] 着色剤の使用量は、求める色合い、濃さなどによって適宜選択すればよく、ブロック共重合体100重量部に対して、好ましくは0.1〜50重量部、より好ましくは1〜20重量部である。
- [0099] 粉体塗料は、通常、ブロック共重合体と着色剤及び必要に応じて含有される添加剤とを混合し、それを粉砕し、分級することによって得ることができる。
- [0100] 混合方法は、特に限定されず、例えば、パンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロール、一軸または二軸押出機等の混練機を用いて熔融混合する方法がある。
- [0101] 粉砕方法としては、前述の方法に従えばよい。
- 分級の方法としては、例えば、風力分級、遠心分級、篩分級などの方法が挙げられる。
- [0102] また、本発明のブロック共重合体は、ポリマー成形材料用改質剤として、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーなどからなる各種ポリマー成形材料に配合することにより、ポリマー成形体と塗料やインキとの接着性、異種ポリマーフィルム同士のラミネート接着性を改善するのに好適である。さらに、ポリマー成形材料を構成する異種ポリマー同士の分散性やポリマー成形材料における充填剤、顔料などのごとき配合剤のポリマーへの分散性を改善するためのポリマー成形材料用改質剤としても有用である。
- [0103] 改質の対象となるポリマー成形材料に用いるポリマーとしては、以下のようなものが

挙げられる。

1. 炭化水素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラート樹脂、ポリアリレート樹脂、フッ素樹脂などのような熱可塑性樹脂。

2. フェノール樹脂、クレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などのような熱硬化性樹脂。

[0104] 3. 天然ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの加硫ゴム;オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル熱可塑性エラストマー、ポリアミド熱可塑性エラストマーなどのエラストマー。

[0105] これらのなかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリペンテン-1などの鎖状オレフィン系樹脂;エチレンとノルボルネン類との付加共重合体、ノルボルネン類の開環重合体水素化物など環状オレフィン系樹脂;などの炭化水素熱可塑性樹脂に配合すると、ブロック共重合体による改質効果が大きい。

[0106] 上記のポリマーは単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用することもでき、必要に応じて、顔料、染料などの着色剤;酸化防止剤、充填剤、軟化剤、ワックス、帯電防止剤、安定剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの配合剤を適宜配合することもできる。

[0107] 改質剤としての配合量は、ポリマー成形材料の種類や要求される性能に応じて適宜選択されるが、ポリマー成形材料中のポリマー100重量部当たり、通常、0.1〜50重量部、好ましくは0.5〜30重量部、より好ましくは1〜20重量部、特に好ましくは2〜10重量部である。

[0108] さらに、本発明のブロック共重合体は、前述のポリマー成形材料用のプライマーや塗料などのコーティング剤における、プライマー用ビヒクル成分や塗料用バインダー成分などの接着性成分として用いることにより、該ポリマー成形材料と塗料との接着性を著しく改善できる。この場合、プライマーや塗料などのコーティング剤中の全固

形分に対して、ブロック共重合体を2重量%以上、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上含有することが好ましい。

[0109] コーティング剤として使用する場合には、ブロック共重合体に、必要に応じて、他の接着成分および各種の添加剤を配合して用いられる。

[0110] 他の接着成分としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、塩素化オレフィン系樹脂、シリコンゴムなどが挙げられる。

他の接着成分を配合する場合の比率は、その種類や配合目的に応じて適宜選択されるが、環化エラストマーと他の接着成分との重量比率で、通常、100:0〜5:95、好ましくは80:20〜30:70、より好ましくは70:30〜50:50である。

[0111] また、添加剤としては、改質剤の項で前述したような、ポリマーに配合する場合と同様なものが例示される。

[0112] ブロック共重合体を含有してなるコーティング剤は、通常、ブロック共重合体またはブロック共重合体とその他の成分との混合物を、溶媒に溶解または分散させることによって得られる。使用される溶媒は適宜選択すればよく、例えば脂肪族系溶媒、脂環族系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、水系溶媒などが挙げられる。溶媒の使用量は、コーティング剤の固形分濃度が、通常、5〜95重量%、好ましくは15〜60重量%となるような範囲である。

[0113] 本発明のブロック共重合体を含有してなるコーティング剤を、各種の充填剤や顔料などの分散材料の表面処理剤として使用することもできる。分散材料を該コーティング剤で表面処理すると、各種のポリマーに対する分散材料の分散性が改良される。

表面処理の対象となる充填剤や顔料としては、前述のものが使用できる。ブロック共重合体の使用量は、分散材料の種類やそれを分散させるポリマーの種類に応じて適宜選択されるが、分散材料100重量部当たり、通常、0.1〜100重量部、好ましくは5〜20重量部の割合で用いられる。

[0114] 本発明のブロック共重合体は、電気・電子部品、情報記録媒体、光学部品、機械部品、自動車部品、包装部材、土木・建築部材などの広範な分野の接着剤、プライマ

一及び成型部品の表面改質剤として使用でき、中でも、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイなどの電気部品；回路基板、半導体素子、コネクタなどの電子部品；光ディスク、磁気ディスク、ハードディスクなどの情報記録媒体；光学レンズ、光学プリズム、光ファイバーなどの光学部品；車両用灯具、車両用表示板、車両用外装・内装材などの自動車部品；医薬品容器、食品容器、化粧品容器、食器、包装フィルム、包装シート、包装パックなどの包装部材；防水シート、遮水シート、配管材料などの土木、建築部材などに好適に使用することができる。

[0115] (酸素吸収剤)

本発明の酸素吸収剤は、前記のブロック共重合体を有効成分として含有するものである。

酸素吸収剤中のブロック共重合体の含有量は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。この含有量が低すぎると、酸素吸収性が低下する傾向にある。

[0116] 本発明の酸素吸収剤には、ブロック共重合体以外のポリマー材料を配合することが好ましい。

本発明の酸素吸収剤に、ブロック共重合体以外のポリマー材料を配合することにより、引裂強さが向上する。

使用しうるブロック共重合体以外のポリマー材料は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂が好ましい。また、熱可塑性樹脂に各種ゴムを併用することも可能である。

ブロック共重合体以外のポリマー材料は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

ブロック共重合体とブロック共重合体以外のポリマー材料とを含有してなる酸素吸収剤において、ブロック共重合体の含有量は、100〜10重量%が好ましく、90〜20重量%がより好ましく、85〜30重量%が更に好ましく、80〜50重量%が特に好ましい。上記範囲内において、酸素吸収性と引裂強さとのバランスが良好に保たれ、ブロック共重合体の割合が高い程、酸素吸収性が良好なものとなる。

上記の範囲が、特に好ましい範囲に近づく程、酸素吸収性と引裂強さとのバランス

が良好となる。

- [0117] 熱可塑性樹脂は、特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリビニルアルコール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

ポリオレフィン樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等のオレフィン単独重合体；エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ポリブテン-1共重合体、エチレン-環状オレフィン共重合体等のエチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン- α ， β -不飽和カルボン酸共重合体、エチレン- α ， β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン- α ， β -不飽和カルボン酸共重合体のイオン架橋物、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分又は完全鹼化物等のその他のエチレン共重合体；これらのポリオレフィン樹脂を無水マレイン酸等の酸無水物等でグラフト変性したグラフト変性ポリオレフィン樹脂；等を挙げることができる。

- [0118] ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート等を挙げるができる。

ポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン-6、ナイロン-6，6、ナイロン-6，12等を挙げるができる。

ポリビニルアルコール樹脂の具体例としては、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分又は完全鹼化物等を挙げるができる。

これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリオレフィン樹脂、とりわけ、オレフィン単独重合体及びエチレンと α -オレフィンとの共重合体がブロック共重合体との相溶性に優れるため好ましい。

- [0119] これらの熱可塑性樹脂と併用しうるゴムとしては、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)ゴム、ポリ(スチレン-ブタジエン)ゴム、ポリ(エチレン-プロピレン-ジエン)ゴム、アクリルゴム等を例示することができる。

- [0120] 本発明の酸素吸収剤は、酸化防止剤を含有することが好ましい。

酸化防止剤としては、ブロック共重合体に配合できるものと同様のものを使用できる。

本発明の酸素吸収剤中の酸化防止剤の含有量は、好ましくは500ppm以下、より好ましくは400ppm以下、特に好ましくは300ppm以下である。この含有量が多すぎると、酸素吸収性を低下させる傾向にある。酸素吸収剤中の酸化防止剤含有量の下限は、好ましくは10ppm、より好ましくは20ppmである。

酸化防止剤を含有する酸素吸収剤は、押出成形時の加工性が良好で平滑なフィルムに成形しやすく、成形時に機械的強度が低下することがない。

酸化防止剤を含有する酸素吸収剤を得るには、その原料として使用するブロック共重合体に予め酸化防止剤を添加しておいてもよく、酸素吸収剤を調製するときに、酸化防止剤を配合してもよい。

[0121] 本発明の酸素吸収剤には、本発明の効果を本質的に損なわない限り、酸素吸収性を高める作用を有する触媒、光開始剤、熱安定剤、補強剤、充填剤、難燃剤、着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤、乾燥剤、脱臭剤、難燃剤、帯電防止剤、粘着防止剤、防曇剤、表面処理剤等の添加剤を配合することができる。

これらの添加剤は、酸素吸収剤の分野で従来公知のものの中から、目的に応じて、適宜選択し、適量配合することができる。

また、添加剤の配合方法は、特に制限されず、酸素吸収剤を構成する各成分を、溶融混練したり、溶液状態で混合した後に溶媒を除去したりすることにより行なうことができる。

[0122] 酸素吸収性を高める作用を有する触媒としては、遷移金属塩がその典型的なものとして挙げられる。本発明の酸素吸収剤は、このような遷移金属塩を含有していなくても、十分な酸素吸収性を発揮するが、遷移金属塩を含有させることにより、更に酸素吸収性に優れたものとなる。

このような遷移金属塩としては、特表2001-507045号公報、特開2003-71992号公報及び特表2003-504042号公報等に例示されたものが挙げられ、オレイン酸コバルト(II)、ナフテン酸コバルト(II)、2-エチルヘキサン酸コバルト(II)、ステアリン酸コバルト(II)、ネオデカン酸コバルト(II)等が好ましく、2-エチルヘキサン酸コバル

ト(II)、ステアリン酸コバルト(II)、ネオデカン酸コバルト(II)がより好ましく例示される。

前記遷移金属塩の配合量は、通常、酸素吸収剤全量の10～10,000ppm、好ましくは20～5,000ppm、より好ましくは50～5,000ppmである。

[0123] 光開始剤は、酸素吸収剤にエネルギー線を照射した際に、酸素吸収反応の開始を促進する作用を有するものである。

光開始剤としては、特表2003-504042号公報に例示されているベンゾフェノン類、アセトフェノン類、アントラキノン類等が挙げられる。

光開始剤を配合する場合の配合量は、通常、酸素吸収剤全量の0.001～10重量%、好ましくは0.01～1重量%である。

[0124] 本発明の酸素吸収剤の形態は、特に限定されず、フィルム状、シート状、ペレット状、粉体状等各種の形態で使用する事ができる。ペレット及び粉体の形状にも制限はない。中でも、シート、フィルム又は粉体の形状であると、単位重量当たりの表面積が大きくなり、酸素吸収速度を向上することができるので好ましく、フィルム又は粉体より好ましい。

フィルム状の酸素吸収剤の厚みは、通常、10 μ m以上、250 μ m未満であり、シートの厚みは、通常、250 μ m以上、3mm未満である。

粉体の数平均粒子径は、通常、1～1,000 μ m、好ましくは10～500 μ mである。

[0125] 本発明の酸素吸収剤を所望の形状にする方法は、特に限定されず、従来公知の方法を採用できる。

シート又はフィルムの場合、例えば、溶液キャスト法により成形したり、単軸又は多軸の溶融押出機を用い、T-ダイ、サーキュラーダイ等所定形状のダイを通して押出成形したりすることにより成形できる。勿論、圧縮成形法、射出成形法等を採用することも可能である。

粉体の場合、例えば、酸素吸収剤に含有されるブロック共重合体のT_g未満の温度雰囲気下で、酸素吸収剤を粉砕することにより、粉体状の酸素吸収剤を得ることができる。

更に、ブロー成形法、射出成形法、真空成形法、圧空成形法、張出成形法、プレ

グアシスト成形法、粉体成形法を用いて、所望の形状に成形することもできる。

[0126] 本発明の酸素吸収剤を使用するにあたり、エネルギー線を照射して、酸素吸収反応の開始を促進したり、酸素吸収速度を高めたりすることができる。エネルギー線としては、例えば、可視光線、紫外線、X線、電子線、 γ 線等を利用可能である。照射エネルギー量は、用いるエネルギー線の種類に応じて、適宜選択することができる。

[0127] 本発明の酸素吸収剤は、ビール、ワイン、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク等の飲料；果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品類等の食品；医薬品、電子部品、記録媒体、化粧品、ガソリン等の酸素の存在下で劣化しやすい物品の酸素吸収剤として好適に使用できる。

実施例

[0128] 以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の記載における「部」及び「%」は、特に断りのない限り重量基準である。

[0129] (1) 重合体の重量平均分子量

重合体の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーを用いて、標準ポリスチレン換算の値として求めた。

[0130] (2) 環化率

$^1\text{H-NMR}$ 分析により、原料として用いた芳香族ビニル-共役ジエンブロック重合体の共役ジエン重合体ブロック部分の二重結合由来のプロトンのピーク面積(A)を求める。次いで、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により、環化反応後のブロック共重合体の共役ジエン重合体環化物ブロック部分の二重結合由来のプロトンのピーク面積(B)を求める。前記(A)および(B)から、以下の計算式により環化率(%)を求める。

[0131] [数2]

$$\text{環化率(\%)} = \frac{(A) - (B)}{(A)} \times 100$$

[0132] 共役ジエン重合体環化物の場合は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により、原料として用いた共役ジエン重合体の二重結合由来のプロトンのピーク面積(A)およびその環化物中の二重結合由来プロトンのピーク面積(B)を求め、上記の計算式により、環化率(%)を求

める。

[0133] (3) スチレン単位含量

重合体のスチレン単位含量(%)は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により求める。

[0134] (4) 重合体中の極性基の含有量

フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析により、酸無水物基のピーク強度($1760\sim 1780\text{cm}^{-1}$)を測定して、検量線法により酸無水物基の含有量を求めた。同様にカルボキシル基のピーク強度(1700cm^{-1})を測定して、検量線法によりカルボキシル基の含有量を測定した。

[0135] (5) 塗膜の剥離強度

塗料が被覆されたポリマー成形体の表面に、カッター刃を用いて、ポリマー基材に刃先が達する切れ目を1cm幅で2本入れる。塗膜の端部を剥離させた後、その剥離した塗膜の端部を、 $50\text{mm}/\text{min}$ の引張速度で 180° の方向に塗膜が剥離するまで、引っ張って剥離強度(単位: kgf/cm)を測定する。

(6) ブロック共重合体の不飽和結合減少率

不飽和結合減少率は、下記(i)及び(ii)の文献に記載された方法を参考にして、プロトンNMR測定により求める。

(i) M. a. Golub and J. Heller. Can. J. Chem, 41, 937(1963).

(ii) Y. Tanaka and H. Sato, J. Polym. Sci: Poly. Chem. Ed. , 17, 3027(1979).

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SB)は、

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SA)は、

$$SA = SAU / SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率(\%)} = 100 \times (\text{SB} - \text{SA}) / \text{SB}$$

- [0136] (7) 酸無水物基又はカルボキシル基含有ブロック共重合体の酸無水物基又はカルボキシル基含有量

フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析により、酸無水物基のピーク強度($1760\sim 1780\text{cm}^{-1}$)及びカルボキシル基のピーク強度(1700cm^{-1})を測定して、検量線法により酸無水物基及びカルボキシル基の含有量を求める。全重合体100gに対する含有量(ミリモル)で示す。

- (8) フィルム状の酸素吸収剤における酸素吸収量

厚みが $12\mu\text{m}$ の外層ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)／厚みが $20\mu\text{m}$ の中間層アルミニウム箔(Al)／厚みが $30\mu\text{m}$ の内層ポリエチレンフィルム(PE)の3層フィルムからなる袋に、200ミリリットルの空気と共にフィルム状の酸素吸収剤を密封する。これを、 25°C で一定期間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計(Neutronics社製 酸素分析計 HS-750)を用いて、測定する。この結果から、フィルム状の酸素吸収剤 1m^2 (表面積換算)が吸収した1日あたりの酸素容積を求める。

- [0137] (9) フィルム状の酸素吸収剤の引張強さ

厚みが $100\sim 120\mu\text{m}$ のフィルム状の酸素吸収剤を用いて、JIS K 7127に従い、 $50\text{mm}/\text{分}$ の引張速度で引っ張り、フィルム状の酸素吸収剤の引張強さを求める。

酸素吸収させる前及びフィルム状の酸素吸収剤が自重の5重量%の酸素を吸収した時点でのフィルム状の酸素吸収剤の引張強さを測定し、前者の引張強さに対する後者の引張強さの保持率を計算し、以下の基準で判定する。

○: 保持率70%を超える。

△: 保持率が50～70%である。

×: 保持率が50%未満である。

- [0138] (10) 粉体状の酸素吸収剤における酸素吸収量

厚みが $12\mu\text{m}$ の外層ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)／厚みが $20\mu\text{m}$ の中間層アルミニウム箔(Al)／厚みが $30\mu\text{m}$ の内層ポリエチレンフィルム(PE)の3層フィルムからなる袋に、200ミリリットルの空気と共に粉体状の酸素吸収剤を密封す

る。これを、30℃で一定期間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計 (Neutronics社製 酸素分析計 HS-750)を用いて、測定する。この結果から、粉体状の酸素吸収剤1gが吸収した1日あたりの酸素容積を求める。

(11) フィルム状の酸素吸収剤の引裂強さ

JIS K7128-3に従い、厚み100 μ mの試験片を用い、試験機としてインストロン5566 (インストロン社製)を用い、23℃下、測定数n=5にて測定した。

[0139] (実施例1)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン8000g、スチレン320g、n-ブチルリチウム(1.56モル/リットル濃度のヘキサン溶液)19.9ミリモルを仕込み、内温を60℃に昇温して30分間重合させた。スチレンの重合転化率は、ほぼ100%であった。重合溶液の一部を採取し、得られたポリスチレンの重量平均分子量を測定したところ、14,800であった。

次いで、内温が75℃を超えないように制御しながら、イソプレン1840gを、60分間に亘り、連続的に添加した。添加終了後、70℃で、さらに1時間反応させた。この時点の重合転化率は、ほぼ100%であった。

上記の重合溶液に、 β -ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩の1%水溶液0.362g添加して、重合反応を停止して、ポリスチレンブロックとポリイソプレンブロックとからなるジブロック構造のブロック共重合体aを得た。この一部を採取し、重量平均分子量を測定したところ、178,000であった。

[0140] 引き続き、上記の重合体溶液に、キシレンスルホン酸18.4gを添加し、80℃で、4時間環化反応を行った。その後、炭酸ナトリウム6.2gを含む炭酸ナトリウム25%水溶液を添加して、環化反応を停止し、80℃で30分間攪拌した。得られた重合体溶液を、孔径1 μ mのガラス繊維フィルターを用いて、ろ過して環化触媒残渣を除去し、ブロック共重合体Aを含有する溶液を得た。

この溶液1000部に対して、酸化防止剤としてイルガノックス565 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0.21部を添加した後、120℃で、攪拌しながら溶剤を留去し、固形分濃度が85重量%になった時点で、160℃に昇温し、さらに減圧下で、溶剤を完全に除去して、ブロック共重合体Aを得た。

ブロック共重合体Aのスチレン単位含量、環化率および重量平均分子量を測定し、その結果を表1に示す。なお、表1には、不飽和結合減少率についても併せて示す。

[0141] (実施例2)

実施例1で得たブロック共重合体Aを含有する溶液1000部を攪拌しながら、120℃で、固形分濃度が80重量%になるまで、溶剤を留去した。次いで、この溶液に、無水マレイン酸4.41部を添加し、160℃で、1時間付加反応を行った。その後、160℃で、未反応の無水マレイン酸と溶剤を除去し、酸化防止剤としてイルガノックス565(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0.42部を添加した後、それを、四弗化エチレン樹脂被覆を施した容器に流延した。75℃で、減圧乾燥して、無水マレイン酸を付加させたブロック共重合体Bを得た。

ブロック共重合体Bのスチレン単位含量、環化率、極性基含有量および重量平均分子量を測定し、その結果を表1に示す。なお、表1には、不飽和結合減少率についても併せて示す。

[0142] (実施例3)

攪拌機付きオートクレーブに、トルエン1700g、スチレン192g、n-ブチルリチウム(1.56モル/リットル濃度のヘキサン溶液)19.5ミリモルを仕込み、内温を60℃に昇温し、60分間重合させた。スチレンの重合転化率は、ほぼ100%であった。重合溶液の一部を採取し、得られたポリスチレンの重量平均分子量を測定したところ、9,500であった。

次いで、内温が75℃を超えないように制御しながら、イソブレン537gを、60分間に亘り、連続的に添加した。添加終了後、60℃で1時間、さらに反応させた。この時点の重合転化率は、ほぼ100%であった。

さらに、p-ジブロモベンゼン9.6ミリモルを添加して、180分間カップリング反応を行い、スチレン-イソブレン-スチレンのトリブロック構造を有するブロック共重合体cを得た。

得られた重合体溶液の一部を採取し、ブロック共重合体cの重量平均分子量を測定したところ、105,000であった。

[0143] 引き続き、上記の重合体溶液に、p-トルエンスルホン酸4.3gを添加し、80℃で、3

時間環化反応を行った。その後、炭酸ナトリウム1.6gを含む炭酸ナトリウム25%水溶液を添加して、環化反応を停止し、80℃で30分間攪拌した。得られた重合体溶液を、孔径1 μ mのガラス繊維フィルターを用いて、ろ過して環化触媒残渣を除去し、ブロック共重合体cの環化物を含有する溶液を得た。

この溶液を攪拌しながら、160℃で、固形分濃度が80%になるまで、トルエンを留去した。次いで、この溶液に、無水マレイン酸13.43gを添加し、160℃で、1時間付加反応を行った。その後、160℃で、未反応の無水マレイン酸と溶剤を除去し、酸化防止剤としてイルガノックス565(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)1.46gを添加した後、それを、四弗化エチレン樹脂被覆を施した容器に流延した。75℃で、減圧乾燥して、無水マレイン酸を付加させたブロック共重合体Cを得た。

ブロック共重合体Cのスチレン単位含量、環化率、極性基含有量および重量平均分子量を測定し、その結果を表1に示す。なお、表1には、不飽和結合減少率についても併せて示す。

[0144] (比較例1)

実施例1で得たブロック共重合体aの溶液1000部(固形分濃度=20.9%)を攪拌しながら、120℃で、固形分濃度が80重量%になるまで、溶剤を留去した。これに、無水マレイン酸4.41部を添加し、160℃で、1時間付加反応を行った。その後、160℃で、未反応の無水マレイン酸と溶剤を除去し、酸化防止剤としてイルガノックス565(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0.42部を添加した後、それを、四弗化エチレン樹脂被覆を施した容器に流延した。75℃で、減圧乾燥して、無水マレイン酸を付加させたブロック共重合体Dを得た。

ブロック共重合体Dのスチレン単位含量、環化率、極性基含有量および重量平均分子量を測定し、その結果を表1に示す。なお、表1には、不飽和結合減少率についても併せて示す。

[0145] (比較例2)

特開2003-192725号公報の実施例2に準じて、以下のように行った。

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ポリイソプレン(シス-1,4-構造イソプレン単位73%、トランス-1,4-構造イソプレン単

位22%、3, 4-構造イソプレン単位5%、重量平均分子量=107, 000) 100部を10 mm角に裁断し、トルエン1570部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで85℃に加温、攪拌してポリイソプレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸3. 6部を添加し、溶液を85℃に保ったまま攪拌を続けて環化反応を行った。5時間後、イオン交換水400部を投入して環化反応を停止した。

30分間静置後、油層を分取し、この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した後、回転数300rpmで遠心分離して水分を除去した。さらに油層を130℃に加熱して水分を完全に除去した。

[0146] このようにして得られた環化物を含むトルエン溶液を攪拌しながら、無水マレイン酸2部を5分かけて等速度で投入した。反応温度160℃で4時間、付加反応した後、該反応液を2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール1%含有アセトン溶液3000部に注入して析出物を回収した。これを減圧乾燥して無水マレイン酸を付加したポリイソプレン環化物を得た。

このポリイソプレン環化物の環化率、極性基含有量および重量平均分子量を測定し、その結果を表1に示す。なお、表1には、不飽和結合減少率についても併せて示す。

なお、上記実験で得られたブロック共重合体A〜Dおよびポリイソプレン環化物は、いずれも、トルエンに不溶であるゲルを実質的に含有しないものであった。

[0147] [表1]

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
ブロック共重合体	A	B	C	D	ポリイソブレン環化物
重量平均分子量	132,500	137,400	78,300	178,000	73,000
ポリスチレンブロック部分の重量平均分子量	14,800	14,800	9,500	14,800	-
スチレン単位含量(%)	15	15	25	15	-
環化率(%)	75	76	78	0	78
不飽和結合減少率(%)	61	61	63	0	63
極性基含有量(ミリモル/100g)	-	21	17	22	18
酸無水物基	-	17	15	18	16
カルボキシル基	-	4	2	4	2

[0148] (実施例4および比較例3):プライマーの調製およびその評価

ブロック共重合体Aおよびポリイソブレン環化物をバインダー樹脂として用い、表2に示すプライマー処方に従い、高速攪拌機(ディスパー)で10分間混合した後、流動性を流下時間で13〜14秒になるようにトルエンで希釈し、2種類のプライマーを調製した。

なお、上記流下時間は、JIS K 5400に規定されたフォードカップNo. 4法に準じ

て、20℃で測定される時間である。

[0149] [表2]

	実施例	比較例
	4	3
プライマー処方		
ブロック共重合体A	20	-
ポリイソプレン環化物	-	20
酸化チタン	15	15
キシレン	80	80
剥離強度(kgf/cm)		
成形板 X	7.1	5.6
成形板 Y	8.5	6.1
成形板 Z	7.9	6.0

[0150] 表3に示す樹脂材料を用いて、射出成形により3種類の樹脂成形板X～Z(厚さ3mm×幅50mm×長さ80mm)を作成した。

[0151] [表3]

試験片	試験片を構成する樹脂
成形板 X	ポリプロピレン樹脂J-3054HP(出光石油化学社製)(MFR=42g/10min)
成形板 Y	a. ポリプロピレン樹脂J-3045HP(出光石油化学社製) b. エチレン/ブテン-1共重合体EBM3021(ジェーエスアール社製) c. タルクJM-209(浅田製粉社製) a/b/c=70/23/7
成形板 Z	エチルテトラシクロドデセン単位15重量%およびジシクロペンタジエン単位85重量%からなる開環重合体の水素化物Tg103℃、水素添加率99%以上

[0152] 作成した成形板X～Zを水でよく洗浄して乾燥した。口径1.0mm、スプレー圧3.5～5.0MPaのスプレーガンを用いて、成形板上に膜厚10μmになるように、表2の

各プライマーをスプレー塗装した。5分間乾燥した後、該プライマー層上に、二液硬化型ウレタン系メタリック塗料(日本ビーケミカル社製、商品名RB-212(ベース塗料)および商品名RB-288(クリアー塗料))を、膜厚が70 μ mになるように上記と同じスプレーガンを用いて2コート塗装した。15分間、23℃で乾燥した後、80℃で30分間、非循環式乾燥器にて乾燥した。3日間室温で静置した後、塗膜の剥離強度を測定した。結果を表2に示す。

[0153] 表2から、本発明のブロック共重合体をプライマーのバインダー成分として用いると、各種のポリマー基材と塗膜との密着性を向上できることがわかる。

[0154] (実施例5、比較例4および比較例5): 樹脂組成物の調製および評価

表4に示すポリプロピレン樹脂組成物をヘンシェルミキサーで混合し、その後二軸押出機(35mm ϕ)に投入して、200℃、200rpmで混練し、各組成物のペレットを得た。次に、このペレットを射出成形して、試験成形片(厚さ3mm×幅50mm×長さ80mm)を得た。

この試験片の表面に、二液硬化型ウレタン系メタリック塗料(日本ビーケミカル社製、商品名RB-212(ベース塗料)および商品名RB-288(クリアー塗料))を、膜厚が50 μ mになるように上記と同じスプレーガンを用いて2コート塗装した。15分間、23℃で乾燥した後、80℃で30分間、非循環式乾燥器にて乾燥した。3日間室温で静置した後、塗膜の剥離強度を測定した。その結果を表4に示す。

[0155] [表4]

	実施例	比較例	
	5	4	5
樹脂組成物			
ポリプロピレン樹脂(J-3054HP: 出光石油化学社製)	90	100	90
ブロック共重合体C	10	-	-
ポリイソブレン環化物	-	-	10
老化防止剤	0.1	0.1	0.1
塗膜の剥離強度(kgf/cm)	6.2	0.9	3.9

[0156] 表4から、本発明のブロック共重合体を配合した樹脂成形品は、その表面に塗布された塗膜との密着性に優れていることがわかる。

[0157] (実施例6および7、並びに、比較例6および7):異種フィルムのラミネート接着
二軸延伸ポリプロピレンフィルム(サンオリエントPB-260(厚み $25\mu\text{m}$):二村化学工業社製)に、表5に示す重合体の10%トルエン溶液を、乾燥後の厚みが $1\sim 2\mu\text{m}$ になるように、ワイヤーバーを用いて、塗布した。その後、熱風乾燥器でトルエンを乾燥させた。

得られたフィルムと、表5に示すフィルムとを、 120°C に設定したホットロールラミネーター(EXCELAM II 355Q:Education Products Services Ltd. 社製)を用いて、ラミネート接着させた。1時間放置した後、得られた多層フィルムを15mm幅の短冊状に切断して、接着強度($\text{g}/15\text{mm}$)を測定した。

なお、この接着強度は、被接着フィルム同士を、 $50\text{mm}/\text{min}$ の引張速度で引っ張った際の最大応力で示す。

[0158] [表5]

	実施例		比較例	
	6	7	6	7
重合体	ブロック共重合体A	ブロック共重合体B	ブロック共重合体D	ポリイソブレン環化物
接着強度($\text{g}/15\text{mm}$)				
無延伸ポリプロピレンフィルム(FP(厚み $25\mu\text{m}$):二村化学工業社製)	120	80	60	70
二軸延伸ポリアミドフィルム(ユニロンG-100#25:出光ユニテック社製)	85	110	50	65

[0159] 表5から、本発明のブロック共重合体を用いると、異種フィルム同士のラミネート接着強度が向上していることがわかる。

[0160] (実施例8):粉体塗料の調製とその評価

ブロック共重合体A100部と銅フタロシアニン系シアン顔料(ヘリオゲンブルーS70 84:BASF社製)6部をプラストミルで熔融混練し、次いで、その固化物を、ジェットミ

ルを用いて粉碎した。粉碎物を風力分級して、平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ のシアン色の粉体塗料を得た。

なお、粉体粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器(LMS-300: (株)セイシン企業製)を用いて測定した。この測定において、粒子径に対する個数基準積分曲線における、50%個数基準積算値に対応する粒子径を平均粒子径として示す。

- [0161] 得られた粉体塗料を、リン酸亜鉛処理鋼板上に膜厚が $50\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗装し、 200°C のオーブン中で、20分間加熱して、焼き付けた。

得られた塗膜表面は平滑であり、この塗膜の密着性を、碁盤目試験により測定したところ、 $100/100$ であり、密着性に優れていた。

なお、碁盤目試験は以下のように行った。

塗装した試験片の塗装面上に、カッターを用いて、 2mm 間隔で素地に達する切れ目を11本作り、次いで、それと直角に交わるように同様の切れ目を11本作り、 2mm 四方の碁盤目を100個作成した。その碁盤目上にセロファン粘着テープを密着させた後、手前 45° 方向に引き剥がし、塗装面が残存する碁盤目の個数を調べた。

以上の結果から、本発明のブロック共重合体および着色剤を含有する粉末粒子は、粉体塗料として用いると、基材への密着性に優れた塗膜を与えることがわかる。

- [0162] (製造例1:ブロック共重合体Eの製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン $8,000\text{g}$ 、スチレン 320g 、 n -ブチルリチウム(1.56mol/l 濃度のヘキサン溶液) 19.9mmol を仕込み、内温を 60°C に昇温して30分間重合させた。スチレンの重合転化率は、ほぼ 100% であった。重合溶液の一部を採取し、得られたポリスチレンの重量平均分子量を測定したところ、 $14,800$ であった。

次いで、内温が 75°C を超えないように制御しながら、イソブレン $1,840\text{g}$ を、60分間に亘り、連続的に添加した。添加終了後、 70°C で、更に1時間反応させた。この時点の重合転化率は、ほぼ 100% であった。

上記の重合溶液に、 β -ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩の 1% 水溶液 0.362g を添加して、重合反応を停止して、ポリスチレンブロックとポリイソ

プレンプブロックとからなるジブロック構造のスチレンーイソプレンプブロック共重合体eを得た。この一部を採取し、重量平均分子量を測定したところ、178,000であった。

- [0163] 引き続き、上記の重合体溶液に、キシレンスルホン酸18.4gを添加し、70℃で、4時間環化反応を行った。その後、炭酸ナトリウム6.55gを含む炭酸ナトリウム25%水溶液を添加して、環化反応を停止し、80℃で30分間攪拌した。得られた重合体溶液を、孔径1 μ mのガラス繊維フィルターを用いて、ろ過して環化触媒残渣を除去し、ブロック共重合体Eを含有する溶液を得た。

この溶液1,000部に対して、酸化防止剤として、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (商品名イルガノックス1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.105部を添加した後、120℃で、攪拌しながら溶媒を留去し、固形分濃度が85重量%になった時点で、200℃に昇温し、更に減圧下で、溶媒を完全に除去して、ブロック共重合体Eを得た。

ブロック共重合体Eのスチレン単位含量、不飽和結合減少率及び重量平均分子量を測定した。その結果を表6に示す。なお、表6には、環化率も併せて示した。

- [0164] (製造例2:ブロック共重合体Fの製造)

製造例1で得たブロック共重合体Eを含有する溶液1,000部を攪拌しながら、120℃で、固形分濃度が80重量%になるまで、溶媒を留去した。次いで、この溶液に、無水マレイン酸5.25部を添加し、160℃で、1時間付加反応を行った。その後、160℃で、未反応の無水マレイン酸と溶媒を除去し、酸化防止剤として、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (商品名イルガノックス1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.105部を添加した後、それを、四弗化エチレン樹脂被覆を施した容器に流延した。75℃で、減圧乾燥して、無水マレイン酸を付加させたブロック共重合体Fを得た。

ブロック共重合体Fのスチレン単位含量、不飽和結合減少率、極性基含有量及び重量平均分子量を測定した。その結果を表6に示す。なお、表6には、環化率も併せて示した。

- [0165] (製造例3:ブロック共重合体gの製造)

製造例1で得たスチレンーイソプレンプブロック共重合体eの溶液1,000部(固形分濃

度＝20.9%)を攪拌しながら、120℃で、固形分濃度が80重量%になるまで、溶媒を留去した。これに、無水マレイン酸5.23部を添加し、160℃で、1時間付加反応を行った。その後、160℃で、未反応の無水マレイン酸と溶媒を除去し、酸化防止剤として、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](商品名イルガノックス1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0.105部を添加した後、それを、四弗化エチレン樹脂被覆を施した容器に流延した。75℃で、減圧乾燥して、無水マレイン酸を付加させたブロック共重合体gを得た。

ブロック共重合体gのスチレン単位含量、不飽和結合減少率、極性基含有量及び重量平均分子量を測定した。その結果を表6に示す。なお、表6には、環化率も併せて示した。

[0166] [表6]

	製造例		
	1	2	3
ブロック共重合体	—	—	g
ブロック共重合体環化物	E	F	—
重量平均分子量	132,500	137,400	178,000
ポリスチレンブロック部分の重量平均分子量	14,800	14,800	14,800
スチレン単位含量(%)	15	15	15
不飽和結合減少率(%)	61	61	0
環化率(%)	75	76	0
極性基含有量(ミリモル/100g)	—	21	22
酸無水物基	—	17	18
カルボキシル基	—	4	4

[0167] (実施例9)

ブロック共重合体Eを、窒素雰囲気下で、120℃で圧縮成形して、厚みが120 μ mのフィルム状の酸素吸収剤1を作製した。100mm×100mmの寸法に裁断した厚さ120 μ mのフィルム状の酸素吸収剤1を、150mm×220mmの寸法の、厚みが12

μm の外層ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)／厚みが $20\mu\text{m}$ の中間層アルミニウム箔(Al)／厚みが $30\mu\text{m}$ の内層ポリエチレンフィルム(PE)の3層フィルムからなる袋に、200ミリリットルの空気と共に密封した。これを、 25°C で1日間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計で測定した。その結果から、フィルム状の酸素吸収剤1の酸素吸収量を求めた。結果を表7に示す。また、酸素吸収前後におけるフィルム状の酸素吸収剤の引張強さを測定し、その保持率を求めた。その結果を表7に示す。なお、フィルム状の酸素吸収剤の引裂強さを測定したところ、 $95.9\text{N}/\text{mm}$ であった。

[0168] (実施例10)

ブロック共重合体Eに代えて、ブロック共重合体Fを用いる以外は、実施例9と同様にして、フィルム状の酸素吸収剤2を得た。実施例9と同様にして、その酸素吸収量及び引張強さの保持率の測定を行った。その結果を表7に示す。

[0169] (実施例11)

窒素雰囲気下で、ブロック共重合体Eの30%トルエン溶液を調製した。これに、ブロック共重合体Eに対してコバルト金属が200ppmになる量のネオデカン酸コバルトを添加した。この溶液からトルエンの一部を留去した後、真空乾燥を行って、トルエンを除去して、ネオデカン酸コバルトを含有するブロック共重合体Eからなる酸素吸収剤3を得た。

酸素吸収剤1に代えて、酸素吸収剤3を用いる以外は、実施例9と同様にして、酸素吸収量及び引張強さの保持率の測定を行った。その結果を表7に示す。

[0170] (実施例12)

ブロック共重合体Eに代えてブロック共重合体Fを用いる以外は、実施例11と同様にして、酸素吸収剤4を得た。

酸素吸収剤1に代えて、酸素吸収剤4を用いる以外は、実施例9と同様にして、酸素吸収量及び引張強さの保持率の測定を行った。その結果を表7に示す。

[0171] (実施例13)

ブロック共重合体Eとメルトフローレート(MFR)6.4のポリプロピレン(PP)(出光石油化学社製、F-744NP)を80/20の割合でヘンシェルミキサーを用いて混合後、

210℃に設定された2軸押出機によって溶融混練し、ペレット化してポリマー混合物を作製した。ペレットを180℃の電熱ロールでシート状に成型し、160℃で圧縮成形して、厚みが120 μ mのフィルム状の酸素吸収剤5を作製した。このフィルム状の酸素吸収剤5を100mm×100mmの寸法に裁断し、150mm×220mmの寸法の、厚みが12 μ mの外層ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)／厚みが20 μ mの中間層アルミニウム箔(Al)／厚みが30 μ mの内層ポリエチレンフィルム(PE)の3層フィルムからなる袋に、200ミリリットルの空気と共に密封した。次いで、25℃で1日間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計で測定し、その結果から、フィルム状の酸素吸収剤5の酸素吸収量を求めた。また、酸素吸収前後における引張強さを測定し、その保持率を求めた。これらの結果を表7に示す。なお、フィルム状の酸素吸収剤の引裂強さを測定したところ、159.5N/mmであり、実施例9に比較して優れることが分かる。これは、PPを混合した効果である。

[0172] (実施例14)

ブロック共重合体EとMFR2.0のポリエチレン(PE) (出光石油化学社製、LLDPE 0234)を45/55の割合でヘンシェルミキサーを用いて混合した後、200℃に設定された2軸押出機によって溶融混練し、ペレット化したポリマー混合物を作成した。ペレットを180℃の電熱ロールでシート状に成型し、160℃で圧縮成形して、厚みが120 μ mのフィルム状の酸素吸収剤6を作製した。このフィルム状の酸素吸収剤6を100mm×100mmの寸法に裁断し、150mm×220mmの寸法の、厚みが12 μ mの外層ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)／厚みが20 μ mの中間層アルミニウム箔(Al)／厚みが30 μ mの内層ポリエチレンフィルム(PE)の3層フィルムからなる袋に、200ミリリットルの空気と共に密封した。次いで、25℃で1日間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計で測定し、その結果から、フィルム状の酸素吸収剤6の酸素吸収量を求めた。また、酸素吸収前後における引張強さを測定し、その保持率を求めた。これらの結果を表7に示す。なお、フィルム状の酸素吸収剤の引裂強さを測定したところ、148.6N/mmであり、実施例9に比較して優れることが分かる。これは、PEを混合したことによる効果である。

[0173] (比較例8)

ブロック共重合体Eに代えて、ブロック共重合体gを用いる以外は、実施例9と同様にして、フィルム状の酸素吸収剤C1を得た。実施例9と同様にして、その酸素吸収量及び引張強さの保持率の測定を行った。その結果を表7に示す。

[0174] (比較例9)

β -ピネン重合体(YSレジンPXN-1150N;ヤスハラケミカル社製)の20%トルエン溶液を調製した後、メタノールで沈殿精製して、酸化防止剤を除去した β -ピネン重合体を得た。

ブロック共重合体gに代えて、酸化防止剤を除去した上記 β -ピネン重合体を用いる以外は、比較例8と同様にして、フィルム状の酸素吸収剤C2を得た。実施例9と同様にして、その酸素吸収量及び引張強さの保持率の測定を行った。その結果を表7に示す。

[0175] (比較例10)

特表2003-504042号公報の実施例16に従い、シクロペンテン(CPE)単位含有量が15.5モル%であるエチレン-シクロペンテン(CPE)共重合体(重量平均分子量=83,500)を得た。

窒素雰囲気下で、前記エチレン-CPE共重合体の30%トルエン溶液を調製し、それを厚みが50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥して、厚みが120 μ mのエチレン-CPE共重合体のフィルムを形成した。ポリエチレンテレフタレートフィルムから、エチレン-CPE共重合体のフィルム(フィルム状の酸素吸収剤C3)を剥離し、100mm×100mmに裁断した試験片を得た。このフィルム状の酸素吸収剤C3を用いて、実施例9と同様にして、酸素吸収量及び引張強さの保持率を測定した。その結果を表7に示す。

[0176] (比較例11)

ブロック共重合体Eに代えてブロック共重合体gを用いる以外は、実施例11と同様にして、フィルム状の酸素吸収剤C4を得た。実施例9と同様にして、その酸素吸収量及び引張強さの保持率の測定を行った。その結果を表7に示す。

[0177] (比較例12)

β -ピネン重合体(YSレジンPXN-1150N;ヤスハラケミカル社製)の20%トルエ

ン溶液を調製した後、メタノールで沈殿精製して、酸化防止剤を除去した β -ピネン重合体を得た。

この β -ピネン重合体の30%トルエン溶液を窒素雰囲気下で調製し、それに β -ピネン重合体に対してコバルト金属が1,000ppmになる量のネオデカン酸コバルトを添加した。この溶液を厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥して、厚み120 μ mの β -ピネン重合体フィルム(フィルム状の酸素吸収剤C5)を形成した。ポリエチレンテレフタレートフィルムから、 β -ピネン重合体フィルムをきれいに剥離することができなかつたので、そのまま、100mm \times 100mmに裁断し、その試験片を用いて、実施例9と同様にして、酸素吸収量を測定した。但し、該 β -ピネン重合体フィルム(フィルム状の酸素吸収剤C5)の表面積は、片面のみとして計算した。その結果を表7に示す。

引張強さを測定できる程度の β -ピネン重合体フィルム(フィルム状の酸素吸収剤C5)を剥離することは可能であったので、このフィルム状の酸素吸収剤(C5)の引張強さの保持率を、実施例9と同様にして測定した。その結果を表7に示す。

[0178] (比較例13)

特表2003-504042号公報の実施例16に従い、シクロペンテン(CPE)単位含有量が15.5モル%であるエチレン-シクロペンテン(CPE)共重合体(重量平均分子量=83,500)を得た。

このエチレン-CPE共重合体の30%トルエン溶液を窒素雰囲気下で調製し、それにエチレン-CPE共重合体に対してコバルト金属が1,000ppmになる量のネオデカン酸コバルトを添加した。その溶液を、厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥して、厚み120 μ mのエチレン-シクロペンテン共重合体フィルム(フィルム状の酸素吸収剤C6)を形成した。ポリエチレンテレフタレートフィルムから、このエチレン-CPE共重合体フィルム(フィルム状の酸素吸収剤C6)を剥離し、100mm \times 100mmに裁断した試験片を得た。この試験片を用いて、実施例9と同様にして、酸素吸収量及び引張強さの保持率を測定した。その結果を表7に示す。

[0179] [表7]

	実施例													
	9	10	11	12	13	14								
	1	2	3	4	5	6								
酸素吸収剤	ブロック 共重合体 環化物E	ブロック 共重合体 環化物F	ブロック 共重合体 環化物E	ブロック 共重合体 環化物F	ブロック 共重合体 環化物E/PP	ブロック 共重合体 環化物E/PE								
コバルト金属の有無	なし	なし	有り	有り	なし	なし								
酸素吸収量 (ml/m ² ・日)	54	61	58	63	44	25								
引張強さの保持率	○	○	○	○	○	○								
	比較例													
	8	9	10	11	12	13								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6								
酸素吸収剤	ブロック 共重合体g	β-ピネン 重合体	エチレン- シクロペンテン 共重合体	ブロック 共重合体g	β-ピネン 重合体	エチレン- シクロペンテン 共重合体								
コバルト金属の有無	なし	なし	なし	有り	有り	有り								
酸素吸収量 (ml/m ² ・日)	5	9	2	46	58	52								
引張強さの保持率	△	×	○	×	×	○								

ブロック共重合体Fを、窒素雰囲気下で、ラボブレンダー(WARING BLENDOR モデル34BL97:WARING COMMERCIAL製)を用いて、微粉碎して数平均粒子径が $150\mu\text{m}$ の粉体状の酸素吸収剤7を得た。

粉体状の酸素吸収剤7の2gを、 $150\text{mm}\times 220\text{mm}$ の寸法の、厚みが $12\mu\text{m}$ の外層ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)／厚みが $20\mu\text{m}$ の中間層アルミニウム箔(Al)／厚みが $30\mu\text{m}$ の内層ポリエチレンフィルム(PE)の3層フィルムからなる袋に、200ミリリットルの空気と共に密封した。これを、 30°C で1日間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計で測定した。その結果から、粉体状の酸素吸収剤7の酸素吸収量を求めたところ、 $12\text{ml}(\text{O}_2)/\text{g}\cdot\text{日}$ であった。

[0181] 表7から以下のようなことがわかる。

無水マレイン酸が付加した、スチレン-イソプレンブロック共重合体を用い、コバルト塩を含有しない酸素吸収剤(C1)は、酸素吸収性及び引張強さの保持率に劣り(比較例8)、これにコバルト塩を含有させることにより得た酸素吸収剤(C4)は、酸素吸収性は向上するものの不十分であり、引張強さの保持率にも劣る(比較例11)。

β -ピネン重合体を用い、コバルト塩を含有しない酸素吸収剤(C2)は、酸素吸収性及び引張強さの保持率に劣り(比較例9)、これにコバルト塩を含有させることにより得た酸素吸収剤(C5)は、酸素吸収性は向上するものの、引張強さの保持率に劣る(比較例12)。

エチレン-シクロペンテン共重合体を用い、コバルト塩を含有させない酸素吸収剤(C3)は、酸素吸収性に劣り(比較例10)、これにコバルト塩を含有させることにより得た酸素吸収剤(C6)は、酸素吸収性は若干向上するものの不十分である(比較例13)。

[0182] これらの比較例に対して、本発明の酸素吸収剤は、コバルト塩を含有していなくても、酸素吸収性及び引張強さの保持率に優れている(実施例9、10、13及び14)。また、コバルト塩を含有する本発明の酸素吸収剤は、その含有量が少なくても、酸素吸収性がより向上していることがわかる(実施例11及び12)。

また、本発明の酸素吸収剤は、粉体の形態でも、優れた酸素吸収性を示す(実施例15)。

請求の範囲

- [1] 少なくともひとつの、重量平均分子量が1,000～500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体環化物ブロックと、からなるブロック共重合体。
- [2] ただひとつの芳香族ビニル重合体ブロックとただひとつの共役ジエン重合体環化物ブロックとからなる請求の範囲1に記載のブロック共重合体。
- [3] 共役ジエン重合体環化物ブロックの環化率が10%以上である請求の範囲1または2に記載のブロック共重合体。
- [4] 重量平均分子量が10,000～1,000,000である請求の範囲1～3のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [5] 芳香族ビニル単量体単位含量が1～90重量%である請求の範囲1～4のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [6] 極性基を有する請求の範囲1～5のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [7] 極性基の含有量が0.1～200ミリモル/100gである請求の範囲6に記載のブロック共重合体。
- [8] 芳香族ビニル単量体および共役ジエン単量体を、有機活性金属触媒を用いて重合して、少なくともひとつの、重量平均分子量が1,000～500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくともひとつの共役ジエン重合体ブロックとからなる芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を形成する工程と、
前記ブロック重合体を、環化触媒を用いて、該ブロック重合体中の共役ジエン重合体ブロックを環化させて、共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する工程と、
からなるブロック共重合体の製造方法。
- [9] 共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する工程の後に、該共役ジエン重合体環化物ブロックに、極性基含有化合物を付加反応させて、該化合物に由来する極性基を導入する工程を設ける請求の範囲8に記載の製造方法。
- [10] 共役ジエン重合体環化物ブロックを形成する工程の前に、芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体中の共役ジエン重合体ブロックに、極性基含有化合物を付加反応させて、該化合物に由来する極性基を導入する工程を設ける請求の範囲8に記

載の製造方法。

- [11] 請求の範囲1〜7のいずれかに記載のブロック共重合体を有効成分とする酸素吸収剤。
- [12] 共役ジエン重合体環化物ブロックの不飽和結合減少率が10%以上である請求の範囲11に記載の酸素吸収剤。
- [13] 更に熱可塑性樹脂を含有してなる請求の範囲11または12に記載の酸素吸収剤。
- [14] 熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリビニルアルコール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求の範囲13に記載の酸素吸収剤。
- [15] 500ppm以下の酸化防止剤を含有する請求の範囲11〜14のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [16] フィルム、シート又は粉体の形態を有する請求の範囲11〜15のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [17] 請求の範囲1〜7のいずれかに記載のブロック共重合体を有効成分とするポリマー成形材料用改質剤。
- [18] ポリマー成形材料に請求の範囲17に記載のポリマー成形材料用改質剤を配合してなるポリマー組成物。
- [19] 請求の範囲1〜7のいずれかに記載のブロック共重合体を含有してなるコーティング剤。
- [20] 請求の範囲1〜7のいずれかに記載のブロック共重合体を含有する粉末粒子。
- [21] さらに着色剤を含有する請求の範囲20に記載の粉末粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F293/00, B01J20/26, 20/28, C08F8/48, C08L53/02, C09D153/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F293/00, B01J20/26, 20/28, C08F8/48, C08L53/02, C09D153/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-59890 A (Yamashita Rubber Kabushiki Kaisha), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text (Family: none)	1-10, 17-21 11-16
X Y A	JP 50-153084 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 09 December, 1975 (09.12.75), Full text (Family: none)	1-5, 8, 17-18 6-7, 9-10 11-16, 19-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2005 (17.06.05)Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005169

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-2766 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text & EP 1449643 A1 & US 2005-3220 A1 & JP 2003-192725 A & JP 2003-231211 A & JP 2004-1457 A	6-7, 9-10, 17-21 1-5, 8, 11-16
Y A	JP 2003-176380 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 June, 2003 (24.06.03), Full text (Family: none)	6-7, 9-10, 17-21 1-5, 8, 11-16
P, X P, A	WO 2004/063230 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), Full text (Family: none)	1-10, 17-21 11-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F293/00, B01J20/26, 20/28, C08F8/48, C08L53/02, C09D153/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F293/00, B01J20/26, 20/28, C08F8/48, C08L53/02, C09D153/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2004-59890 A (山下ゴム株式会社) 2004. 02. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-10, 17-21 11-16
X Y A	JP 50-153084 A (日本合成ゴム株式会社) 1975. 12. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 8, 17-18 6-7, 9-10 11-16, 19-21
Y	JP 2004-2766 A (日本ゼオン株式会社) 2004. 01. 08, 全文	6-7, 9-10, 17- 21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	&EP 1449643 A1 &US 2005-3220 A1 &JP 2003-192725 A &JP 2003-231211 A &JP 2004-1457 A	1-5, 8, 11-16
Y	JP 2003-176380 A (日本ゼオン株式会社) 2003.06.24, 全文 (ファミリーなし)	6-7, 9-10, 17-21
A		1-5, 8, 11-16
P, X P, A	WO 2004/063230 A1 (日本ゼオン株式会社) 2004.07.29, 全文 (ファミリーなし)	1-10, 17-21 11-16